

(3)

Partial Translation of Japanese Laid-Open Patent Publication No. 57-129828

Date of Laid-Open: August 12, 1982

Application No. 56-13535

Filing date: January 30, 1981

Applicant: DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

Inventors: Kazuo Okamura et al.

Title of the Invention:

Method for producing magnetic fine particles

Claims (partial translation):

1. A method for producing magnetic fine particles, which comprises the process of reducing and oxidizing ferric γ -oxyhydroxide, resulting in ferromagnetic γ -ferric oxide, wherein the process comprises

covering the surface of particles of the ferric γ -oxyhydroxide with at least one selected from the following compounds:

- (a) a carboxylic acid metal salt having 6 to 12 carbon atoms,
- (b) an organic titanium compound, and
- (c) an organic boron compound,

in an amount of at most 0.2 wt% with respect to the weight of the ferric γ -oxyhydroxide, and

performing a reducing and oxidizing reaction in order to convert the ferric γ -oxyhydroxide to ferromagnetic γ -ferric oxide.

Page 2, lower left column, line 8 to lower right column, line 7

As the compound that is used to cover the surface of particles

of the ferric γ -oxyhydroxide, a compound that is appropriately selected from the following group of compounds can be used: a metal salt of carboxylic acid having 6 to 12 carbon atoms such as a tin salt, zinc salt, nickel salt, iron salt, cobalt salt, or dialkyltin salt of a carboxylic acid (e.g., hexylic acid, octylic acid, or lauric acid); an organic titanium compound, especially an organic titanium compound having a moiety that binds to an inorganic substance and a moiety that binds to an organic substance in a molecule such as diisopropoxy bis(acetylacetone) titanate, di-n-butoxy bis(triethanolamine) titanate, dihydroxy bis(lactic acid) titanate, tetraoctylene glycol titanate; and an organic boron compound, especially, a compound containing a boron atom as a specific structure in a molecule that is obtained by reacting boric acid with a polyhydric alcohol such as glycerin that has hydroxyl groups at neighboring portions, the examples of which include polyoxyethyleneglycerol borate laurate, polyoxyethyleneglycerol borate palmitate, and polyoxyethyleneglycerol borate stearate.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57-129828

⑬ Int. Cl.³
C 01 G 49/00
H 01 F 1/11

識別記号

庁内整理番号

7202-4G

7354-5E

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 磁性微粒子の製造方法

⑯ 特 願 昭56-13535

⑰ 出 願 昭56(1981)1月30日

⑱ 発 明 者 岡村和夫
伊丹市中野北1丁目1-34

⑲ 発 明 者 大門茂男
大阪市天王寺区逢阪上之町2の
1

⑳ 発 明 者 富橋信行
高槻市桜ヶ丘北町10-28

㉑ 発 明 者 渋谷吉之
大阪市鶴見区放出東2-18-16

㉒ 出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル

㉓ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

磁性微粒子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. γ -オキシ水酸化第2鉄を還元、酸化して強磁性 γ -酸化第2鉄を製造するにあたり、該 γ -オキシ水酸化第2鉄粒子の表面に下記の化合物から選ばれた少くとも1種を γ -オキシ水酸化第2鉄の重量に対し0.2重量%を越えない量で被覆処理した後、これを還元、酸化して強磁性 γ -酸化第2鉄に変換せしめることを特徴とする磁性微粒子の製造方法：

- (a) 炭素数6～12のカルボン酸金属塩
- (b) 有機チタン化合物
- (c) 有機ホウ素化合物

2. 被覆化合物の被覆量が γ -オキシ水酸化第2鉄の重量に対し0.01重量%以上である第1項記載の製造方法。

3. 被覆の施される γ -オキシ水酸化第2鉄が長さ0.3～2.0 μ 、長さとの比6以上である針状

粒子である第1項記載の製造方法。

4. γ -オキシ水酸化第2鉄の変態に際し、還元を300～430℃、酸化を230～280℃で行うことを特徴とする第1項記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は磁性微粒子の製造方法、特に分散性が良好で高い保磁力を示す強磁性 γ -酸化第2鉄粒子の製造方法に関する。

磁気記録用磁性材料として用いられている γ -酸化第2鉄(γ -Fe₂O₃)は、通常、 α -オキシ水酸化第2鉄(α -FeOOH)、 γ -オキシ水酸化第2鉄(γ -FeOOH)などの針状オキシ水酸化第2鉄微粒子を出発物質とし、その針状形態を保ちつつ加熱脱水→還元→酸化または還元→酸化することによりこれを製造している。こゝに得られた針状 γ -酸化第2鉄の微粒子は、バインダー樹脂と塗料塗料化された後、テープ、ディスクカードなどのベース上に塗布され、さらには多くの場合記録再生特性向上のため記録方向に磁場配向処理を施してヒステリシス曲線の角型比を高めたり

え、磁気記録用磁性媒体として広く用いられている。これらの磁性塗膜の品質上の優劣を左右するものは磁性体の磁気特性もさることながら、磁性塗料中における磁性体の分散性によるものが大きく、塗膜の残留磁束密度、角型比、磁性体含有率、薄膜度、表面平滑度などに影響を与える。

ところで、 γ -オキシ水酸化第2鉄は一般に α -オキシ水酸化第2鉄に比べて枝分れが少なく、これから製された γ -酸化第2鉄は塗料中での分散性が良好であるが、特に γ -オキシ水酸化第2鉄を加熱脱水して得られた γ -酸化第2鉄は磁性塗膜中で良好な分散性を示すことが知られている(工業化学雑誌72巻7号1461頁)。しかしながら、かかる γ -酸化第2鉄粒子には脱水孔が存在し、かつ一次粒子の大きさが極めて小さいために、針状であつても角型履歴特性が悪く、保磁力が極めて低く、磁気記録用としては適さない。この解決方法として γ -オキシ水酸化第2鉄を還元、酸化して一次粒子を成長させる方法が実用化されているが未だ十分な保磁力を示すものではない。

本発明方法で出発物質として使用する γ -オキシ水酸化第2鉄としては、種々の方法で製造したものがあるが、特に塩化第1鉄溶液を湿式酸化して製造した γ -オキシ水酸化第2鉄の使用が好ましい。 γ -オキシ水酸化第2鉄の粒子は、通常、長さ0.3~2.0 μ 、長さとの比6以上の針状の形態を有するものであるものが望ましい。

γ -オキシ水酸化第2鉄の粒子の表面に被覆すべき化合物としては、炭素6~12のカルボン酸金属塩(たとえばヘキシル酸、オクチル酸、ラウリル酸などの錫、亜鉛、ニッケル、鉄、コバルト、ジアルキル錫塩など)、有機チタン化合物特に分子中に無機物と結合する部分と有機物と結合する部分を持つチタン有機化合物(たとえばジイソプロポキシ・ビス(アセチルアセトン)チタネート、ジノボプトキシ・ビス(トリエタノールアミン)チタネート、ジヒドロキシ・ビス(ラクテイツクアミド)チタネート、テトラオクチレンジリコールチタネートなど)および有機ホウ素化合物特にホウ酸とグリセリンのような多価水酸基を有す

く、さらに改善が望まれている。

本発明者らは、種々研究の結果、 γ -オキシ水酸化第2鉄粒子の表面を特定の化合物で被覆処理した後、これを還元、酸化して γ -酸化第2鉄に変態せしめることにより得られた磁性微粒子は分散性が良好であり、しかも高い保磁力を示す事実を見出し、この発見事実に基いて本発明を完成するに至った。

本発明の要旨は、 γ -オキシ水酸化第2鉄を還元、酸化して強磁性 γ -酸化第2鉄を製造するにあたり、該 γ -オキシ水酸化第2鉄粒子の表面に下記の化合物から選ばれた少なくとも1種を γ -オキシ水酸化第2鉄の重量に対し0.2重量%を越えない量で被覆処理した後、これを還元、酸化して強磁性 γ -酸化第2鉄に変態せしめることを特徴とする磁性微粒子の製造方法：

- (a)炭素数6~12のカルボン酸金属塩
- (b)有機チタン化合物
- (c)有機ホウ素化合物

に存する。

多価アルコールを反応させて分子中に特異な形でホウ素を含む化学構造を有する化合物(たとえばポリオキシエチレンジリセロールポレート・ラウレート、ポリオキシエチレンジリセロールポレート・パルミテート、ポリオキシエチレンジリセロールポレート・ステアレートなど)から適宜に選択したものが使用される。

これら被覆すべき化合物の被覆量はその種類にもよるが、一般に γ -オキシ水酸化第2鉄の重量を基準にして0.01~0.2重量%である。特に有機チタン化合物の場合には0.01~0.05重量%の被覆量が好ましい。被覆量が少い場合には満足すべき被覆効果が得られない。被覆量が多い場合には、原因が詳かではないが、保磁力が減少する。

被覆処理は自体常套の方法で行えばよい。通常は上記被覆すべき化合物の適宜の濃度を有する水溶液に γ -オキシ水酸化第2鉄の粒子を分散せしめ、この粒子を回収する万法が採用される。

このようにして得られた表面に被覆層を有する γ -オキシ水酸化第2鉄の粒子を還元、酸化して

強磁性 γ -酸化第2鉄に変態せしめるのであるが、この還元、酸化も自体常套の方法で行えばよい。たとえば、上記被覆された γ -オキシ水酸化第2鉄の粒子を還元雰囲気（たとえば水素気流）中で300～430℃に加熱して還元を行い、次いで酸化雰囲気（たとえば空気流中）で230～280℃に加熱して酸化を行えばよい。

かくして得られた磁性 γ -酸化第2鉄は良好な分散性を有し、高い保磁力を示すので優れた磁気記録用媒体として使用することが可能である。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし%とあるのは重量%を示す。

実施例1

塩化第1鉄溶液に予め $\text{Fe}^{2+}/\text{OH}^- = 1$ （モル比）になる様にアルカリを添加しておき、酸化を開始する。pHが6以下にならない様にアルカリを添加しながら二価の鉄イオンが検出されなくなるまで酸化を続ける。このようにして製造された γ -オキシ水酸化第2鉄の針状微粒子の長軸長約1.5 μm 、軸比約20）をオクチル酸錫の水溶液に分散させた後、ろ過分離してオクチル酸錫の被覆量が0.01、0.02、0.05、0.1、0.2および0.3%である被覆 γ -オキシ水酸化第2鉄粒子を調製した。これらを還元（340℃で1時間水素気流中にて加熱）、酸化（250℃で1時間空気流中にて加熱）することにより γ -酸化第2鉄を得た。得られた γ -酸化第2鉄微粒子の磁気特性を第1表に示す。なお、保磁力はホール素子を用いたガウスメーター法で測定した。

第1表

粒子番号	被覆量(%)	保磁力(Oe)	備 考
1	無処理	347	本発明範囲外
2	0.02	373	本発明範囲内
3	0.05	398	
4	0.1	414	
5	0.2	373	
6	0.3	345	本発明範囲外

実施例2

オクチル酸錫に代えて他のオクチル酸金属塩を使用する以外は実施例1と同様にして磁性 γ -酸化第2鉄を調製した。その保磁力を第2表に示す。

第2表

被覆化合物	被覆量(%)	保磁力(Oe)
オクチル酸 ニッケル	0.1	386
オクチル酸 コバルト	0.1	381
オクチル酸 亜鉛	0.1	398
オクチル酸 鉄	0.1	389

実施例3

オクチル酸錫に代えてジ- α -ブトキシ-ビス（トリエタノールアミン）チタネートを使用する以外は実施例1と同様にして磁性 γ -酸化第2鉄を調製した。その保磁力を第3表に示す。

第3表

被覆量(%)	保磁力(Oe)
無処理	347
0.01	382
0.02	391
0.03	376
0.05	374
1.0	331

実施例4

オクチル酸錫に代えてポリオキシエチレンポリイソラウレートを使用する以外は実施例1と同様にして磁性 γ -酸化第2鉄を調製した。その保磁力を第4表に示す。

第4表

被覆量(%)	保磁力(Oe)
無処理	347
0.02	395
0.05	387
0.1	375
0.2	370
0.3	364